

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-166178

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

B23K 35/26  
C22C 13/02  
H01L 21/321  
H05K 3/24  
H05K 3/34  
H05K 3/34

(21)Application number : 09-022400

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 05.02.1997

(72)Inventor : SHIMOKAWA HIDEYOSHI  
SOGA TASAO  
NAKATSUKA TETSUYA  
ISHIDA TOSHIHARU  
HARADA MASAHIDE  
HAMANO MEGUMI  
YAMAMOTO KENICHI

(30)Priority

Priority number : 08268356

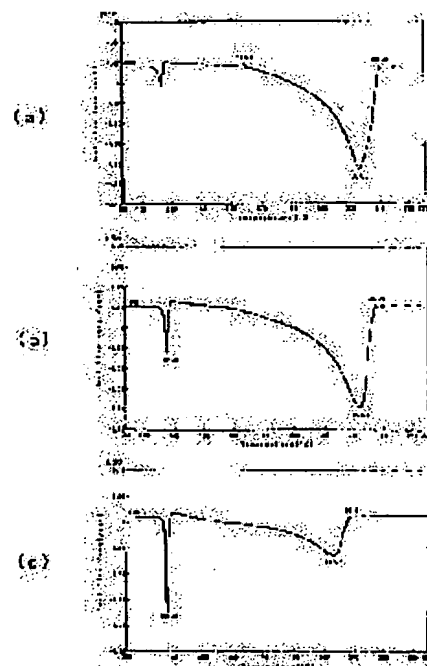
Priority date : 09.10.1996

Priority country : JP

## (54) PB FREE SOLDER MATERIAL AND ELECTRONIC APPARATUS USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a Pb free solder provided with the same characteristic as a Pb containing solder and an electronic apparatus using it.

SOLUTION: This solder is obtained from a Sn-Ag-Bi solder alloy composed of, by wt., 10-25% Bi, 1.5-3% Ag and the balance Sn with inevitable impurities, or a Sn-Ag-Bi-Cu solder alloy containing, by wt., <1%, Cu into the above solder alloy, or further a Sn-Ag-Bi-Cu solder alloy containing preferably, by wt., <0.1% Cu. The quantity of the ternary eutectic crystal melting at a low temperature in these range of solder alloys is specified to be  $\leq 20\%$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3446517

[Date of registration] 04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-166178

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
C 2 2 C 13/02		C 2 2 C 13/02	
H 0 1 L 21/321		H 0 5 K 3/24	A
H 0 5 K 3/24		3/34	5 0 7 C
3/34	5 0 7		5 1 2 C
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-22400

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月5日

(31) 優先権主張番号 特願平8-268356

(32) 優先日 平8(1996)10月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 下川 英恵

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 曾我 太佐男

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 中塚 哲也

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

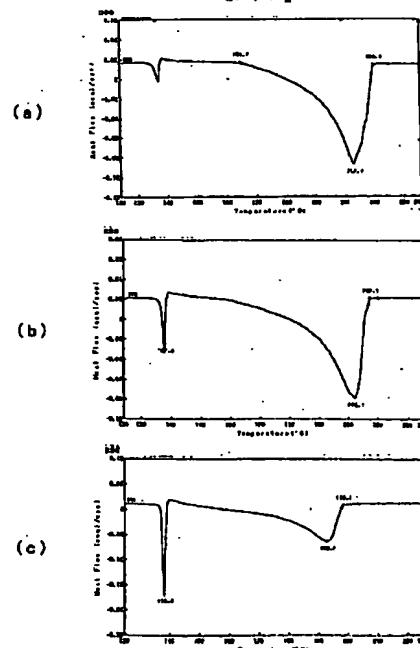
(54) 【発明の名称】 P bフリーはんだ材料及びそれを用いた電子機器

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、従来のPbを含んだはんだと同程度の特性を備えるPbフリーはんだ及びこれを用いた実装品を提供することにある。

【解決手段】上記目的は、10重量%~25重量%のBi、1.5重量%~3重量%のAg、残りSn、及び不可避不純物で構成されるSn-Ag-Bi系はんだ、或いは、このはんだ合金にCuを1重量%未満含んだSn-Ag-Bi-Cu系はんだ合金、更に望ましくはCuを0.1重量%未満含んだSn-Ag-Bi-Cu系はんだ合金によって達成することができる。これらの範囲のはんだ合金の低温で溶融する3元共晶量は、20%以下である。

【図1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】所定の配線パターンを形成した回路基板と、該配線パターンと接続する電極を備えた電子部品とからなる電子機器であって、

該回路基板の配線パターンと該電子部品の電極とを 10 重量%～25 重量%の Bi、1.5 重量%～3 重量%の Ag、残りが Sn、及び不可避不純物で構成される Sn-Ag-Bi 系はんだにより接続したことを特徴とする電子機器。

【請求項 2】所定の配線パターンを形成した回路基板と、該配線パターンと接続する電極を備えた電子部品とからなる電子機器であって、

該回路基板の配線パターンと該電子部品の電極とを 10 重量%～25 重量%の Bi、1.5 重量%～3 重量%の Ag、1 重量%未満の Cu、残りが Sn、及び不可避不純物で構成される Sn-Ag-Bi-Cu 系はんだにより接続したことを特徴とする電子機器。

【請求項 3】前記電子部品の有する電極に Cuめっきを施して該回路基板の配線パターンと該電子部品の電極とを接続することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電子機器。

【請求項 4】前記電子部品の有する電極に Cuめっきおよび Sn-Biめっきを施して該回路基板の配線パターンと該電子部品の電極とを接続することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電子機器。

【請求項 5】前記電子部品の有する電極を Cu系の材料で構成することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電子機器。

【請求項 6】前記はんだの 3 元共晶量が 20%以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電子機器。

【請求項 7】10 重量%～25 重量%の Bi、1.5 重量%～3 重量%の Ag、残りが Sn、及び不可避不純物で構成されることを特徴とする Sn-Ag-Bi 系はんだ材料。

【請求項 8】3 元共晶量が 20%以下であることを特徴とする請求項 7 記載の Sn-Ag-Bi 系はんだ材料。

【請求項 9】10 重量%～25 重量%の Bi、1.5 重量%～3 重量%の Ag、1 重量%までの Cu、残りが Sn、及び不可避不純物で構成されることを特徴とする Sn-Ag-Bi-Cu 系はんだ材料。

【請求項 10】10 重量%～25 重量%の Bi、1.5 重量%～3 重量%の Ag、0.1 重量%までの Cu、残りが Sn、及び不可避不純物で構成されることを特徴とする Sn-Ag-Bi-Cu 系はんだ材料。

【請求項 11】3 元共晶量が 20%以下であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の Sn-Ag-Bi-Cu 系はんだ材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毒性の少ない Pb フリーはんだ合金及びこれを用いた実装品に関するものである。このはんだ合金は、有機基板等の回路基板への LSI 等の電子部品の接続に適用でき、従来の 220～230℃でののはんだ付けに用いられている Pb-Sn 共晶はんだの代替品である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、有機基板等の回路基板に LSI 等の電子部品を接続して電子回路基板の製造するには、Sn-Pb 共晶はんだ、及びこの Sn-Pb 共晶はんだ近傍で、融点も類似な Sn-Pb はんだ、或いは、これらに少量の Bi や Ag を添加したはんだ合金が用いられている。

【0003】これらのはんだには、Pb が約 40 重量%含まれている。いずれのはんだ合金も、融点はほぼ 183℃であり、220～230℃でののはんだ付けが可能であった。また、150℃程度の高温での信頼性を保証することができた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の Sn-Pb 共晶はんだ中に含まれている Pb は人体に有毒な重金属であり、この Pb を含む製品を廃棄することによる地球環境の汚染、生物への悪影響が問題となっている。この地球環境の汚染は、野ざらしに放置された Pb を含む電気製品から、雨等によって Pb が溶出することによって起こる。Pb の溶出は、最近の酸性雨によって加速される傾向にある。従って、環境汚染を低減するために、大量に使用されている上記の Sn-Pb 共晶系はんだの代替材料として Pb を含まない低毒性のはんだ合金が必要である。

【0005】この Sn-Pb 共晶はんだの代替材料としての Pb フリーはんだ合金は、以下のような特性を持たなければならない。

【0006】まず、従来の Sn-Pb 共晶はんだと同様に 220～230℃での温度ではんだ付けが可能でなければならない。これは、LSI 等の電子部品、及び有機基板等の回路基板の耐熱性から、これ以上の温度ではんだ付けが困難なためである。このために、はんだ合金の液相線温度はほぼ 210℃以下でなければならない。

【0007】また、このはんだ合金のぬれ性は、Sn-Pb 共晶はんだ、あるいは従来の使用実績のある Sn-Ag 共晶はんだ（3.5 重量%の Ag、残り Sn のはんだ）とほぼ同等である必要がある。もしこの Pb フリーはんだが、従来のはんだと比較して、表面の酸化等によりぬれ性が極端に悪いと、はんだ付け雰囲気の改善、はんだ材料に適したフラックス、洗浄材料、及び洗浄方法の開発、はんだ付けされる電極部の材料開発等の大きな課題を生じてしまう。

【0008】はんだ組織としては、クラック進展のきっかけになりうる針状等の高アスペクト比の大きな結晶

が、存在しないことが重要である。これらの針状の結晶がはんだ表面から成長すると、電気的な短絡を起こしてしまうこともある。

【0009】また、できるだけ高温、即ち、150℃、少なくとも125℃での信頼性を確保できなければならない。これは、電気製品の使用時では、部品自体の発熱、或いは使用環境が高温であることにより、はんだ接続部の温度が上昇する場合があるためである。

【0010】また、はんだ合金の伸びは、電子部品、回路基板間の熱膨張の不一致に適用するために重要である。従って、上記の様な特性を持つPbフリーはんだ合金が必要である。

【0011】しかし、この様なPbフリーはんだ合金は今まで提供されていない。2元合金であるSn-Ag共晶はんだ、或いはSn-Bi共晶はんだはPbフリーはんだであり、階層接続用のはんだとして使用されているが、融点はそれぞれ221℃、138℃であり、前者は240℃程度のはんだ付け温度が必要であり、また、後者は高温での信頼性を確保することが難しい。また、Sn-Zn系はんだはSn-Zn共晶はんだの融点が199℃であるため、融点的にはSn-Pb共晶はんだの代替材料として有力であるが、Znの酸化のために、大気中で十分なぬれ性を確保することが難しかった。

【0012】また、特開平7-1179号公報、或いは特開平7-88680号公報に記載されている様なPbフリーはんだ合金もあるが、前者は融点が約138℃近辺であり、後者は220～230℃ではんだ付けは困難であり、両者ともSn-Pb共晶はんだの代替材料にはなり得なかった。

【0013】従って、本発明の目的は、前述の条件を満たしたPbフリーはんだ及びこれを用いた実装品を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、10重量%～25重量%のBi、1.5重量%～3重量%のAg、残りSn、及び不可避免不純物で構成されるSn-Ag-Bi系はんだ、或いは、このはんだ合金にCuを1重量%未満含んだSn-Ag-Bi-Cu系はんだ合金、更に望ましくはCuを0.1重量%未満含んだSn-Ag-Bi-Cu系はんだ合金によって達成することができる。これらの範囲のはんだ合金の低温で溶融する3元共晶量は、20%以下である。

【0015】以下に、本発明のはんだ合金を選定した理由を説明する。

【0016】Biが0～60重量%、Agが0～5重量%、残りSnの範囲のSn-Ag-Bi系はんだについて、詳細に溶融特性を検討した。この検討の一例として、2重量%のAg、13重量%のBi、残りSnのはんだ(a)、2重量%のAg、15重量%のBi、残りSnのはんだ(b)、2重量%のAg、22重量%のB

i、残りSnのはんだ(c)についての溶融特性を、図1に示した。これらは、各組成のはんだ合金を、同量ずつ秤り取り、リフロー炉を用いて溶融、凝固させ、示差熱分析により溶融特性を調べたものである。リフロー炉を用いて溶融、凝固させたのは、試料の冷却速度を通常のはんだ付け時と同様にするためである。示差熱分析は2℃/分の昇温速度で行った。このような詳細な検討を上記範囲内の組成について行った結果、220～230℃ではんだ付けを行うためには、液相線温度は少なくとも210℃以下でなければならず、Bi量は少なくとも10重量%以上必要であることがわかった。

【0017】図2に、10重量%のBi、2重量%のAg、残りSnのはんだ(d)、10重量%のBi、3重量%のAg、残りSnのはんだ(e)、及び10重量%のBi、4重量%のAg、残りSnのはんだ(f)の3種類のはんだ合金の組織の様子を示した。これは、このはんだ合金を240℃で30秒溶融させた後、80℃/分で冷却させて、その組織を断面研磨し、金属顕微鏡で観察したものである。これから、(d)、(e)のSn-Ag-Bi系はんだではSnの丸い結晶の間に球状のBi結晶とAg3Snの小さい結晶が見られたが、Sn-Ag-Bi系はんだ(f)においてはAg3Snの大きな針状結晶が晶出していることがわかった。この結果は、他のBi量についても同様にAg量を変えて組織観察を行ったところ、同様に、Sn-Ag2元共晶ラインをAgの濃度を増す方向に越えると、Ag3Snの初晶が析出していた。このため、このラインを越えないようにAg量は3重量%以下でなければならぬことがわかった。また、Agははんだの機械的性質を改善するために添加されているが、1.5重量%以下ではその効果は見られなかった。また、Ag量が少なくなると、液相線温度が上昇してしまい、液相線温度と固相線温度との差が大きくなっていくことがわかった。従ってAg量は1.5重量%以上でなければならない。

【0018】次に150℃、少なくとも125℃での信頼性を確保するための条件について示す。このような高温での信頼性を確保するためには、はんだの固相線温度が重要である。図1に示した様な詳細なはんだの溶融特性の検討から、このSn-Ag-Bi系では、Biが約10重量%以上になると138℃付近で溶融する部分が生じることがわかった。これは測定試料の作成時の冷却速度によって影響を受け、冷却速度が速い場合にはBiが約18重量%以下ではこの溶融ピークは出現しないが、通常のはんだ付け時の冷却速度によって冷却された試料では、Biが10重量%から18重量%の範囲内でも溶融してしまうことがわかった。この138℃で溶融する部分はSn-Ag-Biの3元共晶組成の部分である。そこで、Sn-Ag2元共晶ライン上で、Bi量を変えた時の138℃で溶融する部分の割合を、同量の3元共晶組成(1重量%のAg、57重量%のBi、残り

Sn) のはんだのピーク熱量と比較することによって求め、図3に示した。これから、138℃で溶融する割合はBi量によって滑らかに変化することがわかった。3元共晶の割合の少ない範囲であれば、実用上問題がないと言える。そのため、各種温度サイクル試験を行って検討した結果、3元共晶の割合は20%程度以下にする必要がある、Biは25重量%以下にしなければならないことがわかった。この高温での信頼性を確保するためのBi量は、高温での引張試験によっても確認することができた。図4には、Bi量を変えたときの150℃での引張強度を示した。これは、150℃での強度が高温での信頼性の目安となるからである。引張試験は0.1mm/分の引張速度で行った。0.1mm/分の引張速度とした理由は、実際の温度サイクル試験時にサンプルが受ける最大歪速度を再現するため、引張速度に等価変換したことによる。これからも、Biが25重量%以下であれば、150℃での引張強度を持ち、高温での使用に耐えられることがわかった。3元共晶がある程度存在しても、150℃で強度が保証される理由は、3元共晶の生成メカニズムに基づく。即ち、Bi量を増すと3元共晶が生成されるが、融点の高いSn晶の隙間に点在している状況のため、強度を有する。更にBiが増すと、Sn晶の中のBi量が増えSn晶自体の融点が下がり、またSn晶の隙間での3元共晶量も増えるため強度がでなくなる。ここではBiが25重量%で、3元共晶が20%の範囲までは、Sn晶の隙間を3元共晶が完全に埋め尽くさないために、150℃での強度を有することになる。同様に、125℃で引張試験を行って引張強度を測定し、図5に示したが、Biが25重量%以上になると、引張強度は5MPa以下になってしまうが、Biが25重量%以下であればBiが少なくなるにつれて引張強度が増し、高温での信頼性を確保できることがわかった。

【0019】また、Cuは組織改善のために添加した。CuはSn-Ag-Bi系はんだ中では通常Cu-Snの化合物として存在する。Cu-Sn化合物はCu量が微量であれば小さな球状であるので、Snの間に分散し分散強化型の合金になる。これは、少量のSn-Cu化合物が存在するだけで効果がある。Sn中にはCuは約0.006重量%まで固溶するので、Cu-Sn化合物を生成させるためには、0.006重量%以上のCuの添加が必要である。しかし、Cu量が0.1重量%以上となると、はんだが脆化し始める。Cu-Sn化合物が大型化し、この化合物は硬いために変形しにくく、はんだ接合部全体としての柔軟性をうばうからである。これは、リードの無い構造であるはんだボールを用いた接続、或いは、実装密度が高まることによりはんだ付け継ぎ手が小さくなることによって、電子回路の発熱の影響が大きくなり、接続部にかかる歪みが大きくなった場合の様に、はんだの柔軟性が必要な接続では特に重要な項

目である。更にCu量を1重量%以上にすると、別の項目での劣化が見られる。まず、ぬれ性について、図6に15重量%のBi、2.5重量%のAg、残りSnのはんだにCuを添加したときのはんだのぬれ拡がりを示したが、Cuが0.5重量%の場合にぬれ拡がり最高となり、それ以上のCu濃度では、Cuの濃度と共にぬれ拡がり低下し、2重量%ではCuを添加しなかった場合よりもぬれ性が劣化していることがわかった。また、Cu量が多くなると、はんだ中のSnがCuとの化合物生成に消費されるため、相対的にAg量が増し、針状の大きいAg<sub>3</sub>Snの結晶が生じやすくなる。15重量%のBi、2.8重量%のAg、残りSnのはんだに、0.5重量%、1重量%、2重量%のCuを添加したはんだの組織を観察したが、Cu添加量が増えるにつれてCu-Sn化合物が増すと共に、1重量%以上のCuを添加した場合には、大きいAg<sub>3</sub>Snの結晶が生成することがわかった。この大きいAg<sub>3</sub>Snの結晶はクラック進展のきっかけとなりうる。従って、これを防止するためにAg量を予め減らすことが考えられるが、逆に液相線温度の上昇が起こってしまう。以上から、Cuは1重量%以下、望ましくは0.1重量%以下とした。ぬれ性は、上記の組成範囲のはんだ合金は、大気中でSn-Ag共晶はんだとほぼ同レベルであり、従来のフラックス、電極部材料をそのまま使用できる。

【0020】また、図7に、2元共晶ライン上でBi量を変えたときの室温での伸びを示したが、上記の組成範囲内のはんだ合金の伸びは、室温で17%以上あり、実用上問題無い。

【0021】更に220~230℃でののはんだ付け性、及び高温での信頼性を向上させるためには、上記の様に選定した組成のうち、13重量%~20重量%のBi、2重量%~3重量%のAg、残りSn、及び不可避不純物で構成されるSn-Ag-Bi系はんだ、或いは、このはんだ合金にCuを1重量%未満含んだSn-Ag-Bi-Cu系はんだ合金、更に上記3元系はんだ合金にCuを0.1重量%未満含んだSn-Ag-Bi-Cu系はんだ合金が望ましい。これは、Biが13重量%以上であればBiが10重量%の場合に比べて液相線温度が下がり、更に熱容量の大きな部品でも220~230℃でののはんだ付けは容易になりうるからである。また、AgもSn-Ag 2元共晶ラインよりAg量の少ない領域では、液相線温度を下げる作用を持ち、Ag量が2重量%以上であればフロー性は更に向上し、機械的性質も更に向上するからである。また、Bi量が20重量%以下であれば、138℃付近で3元共晶の溶融する割合は10%以下になり、また、150℃での引張強度も5MPa程度以上、125℃での引張強度も15MPa程度以上有することから、高温での強度、クリープ特性、振動、衝撃等の信頼性が向上し、高温で使用される電気製品に対して信頼性のマージンを拡げることがで

きる。

【0022】以上に示した様に、Sn-Ag-Bi はんだ合金の有効範囲を選定した。

【0023】

【発明の実施の形態】表1に示す6組成のはんだを作成し、その性質を調べた結果を以下に述べる。

【0024】

【表1】

【表1】

	Sn	Ag	Bi	Cu
実施の形態1	83	2	15	—
実施の形態2	82.5	2.5	15	—
実施の形態3	77.5	2.5	20	—
実施の形態4	81.7	2.8	15	0.5
実施の形態5	80	2	18	—
実施の形態6	82.42	2.5	15	0.08

(重量%)

【0025】（実施の形態1）本発明の一例として、15重量%のBi、2重量%のAg、残りSnの合金を作成した。この合金の液相線温度は207℃、固相線温度は156℃であるが、138℃付近で3元共晶の溶融する部分があり、その割合は5%であり、実用上問題無い。室温での引張強度は77MPa、150℃での引張強度は11MPa、125℃での引張強度は22MPa、室温での伸び率は19%であった。また、大気中でのぬれ性は、Sn-Ag共晶の91%であり、Sn-Ag共晶ははんだと同程度と言える。このはんだ合金を粉末化し、フラックス成分と混練りしはんだペーストを作成した。このはんだペーストを用いて、0.5mmピッチ、208ピンのQFP (Quad Flat Package)-LSIをガラスエポキシ基板にはんだ付けし、-55℃30分～125℃30分（1時間／1サイクル）の温度サイクル試験を行った。QFP-LSIのリードはSnめっきされている。また、はんだ付け時の最高温度は220℃であった。最も応力が大きく作用するコーナーピンのフィレット表面について、初期から1000サイクルまで、電子顕微鏡により追跡調査を行ったが、表面に多少の変化が生じるだけで、断線に至る様なクラックは生じず、Sn-Pb共晶はんだと比較して、遜色はなかった。このコーナーピンの断面を研磨し、観察したが、クラックは生じていないことが確認された。従って、上記組成のはんだ合金は、Sn-Pb共晶はんだの代替材料として使用することができる。このはんだ合金については、BGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) 等の接続用のはんだボールとしても使用することができる。また、表面酸化が少ないので、フローはんだ

付け用のはんだ材として使用することもできる。更に、はんだ箔として使用し、チップのダイボンド用、モジュール実装用、封止用にも適用可能である。

【0026】（実施の形態2）同様に、本発明の一例として、15重量%のBi、2.5重量%のAg、残りSnの合金を作成した。この合金の液相線温度は204℃、固相線温度は155℃、138℃付近で3元共晶の溶融する割合は5%であった。室温での引張強度は78MPa、150℃での引張強度は10MPa、室温での伸び率は20%であった。また、大気中でのぬれ性は、Sn-Ag共晶の92%であった。このはんだ合金をはんだペースト化し、実施例1と同じ温度サイクル試験を行った。この結果、最も応力が大きく作用するコーナー部のはんだフィレット表面は、1000サイクルまで、実施例1の結果と同様に、表面に多少の変化が生じるだけで、断線に至るクラックは生じなかった。従って、実施例2のはんだ合金は、Sn-Pb共晶はんだの代替材料として有効である。

【0027】（実施の形態3）同様に、本発明の一例として、20重量%のBi、2.5重量%のAg、残りSnの合金を作成した。この合金の液相線温度は200℃、固相線温度は138℃、138℃付近で3元共晶の溶融する割合は10%であった。室温での引張強度は75MPa、150℃での引張強度は5MPa、室温での伸び率は25%であった。また、大気中でのぬれ性は、Sn-Ag共晶の87%であった。このはんだ合金をはんだペースト化し、実施例1と同じ温度サイクル試験を行った。この結果、最も応力が大きく作用するコーナー部のはんだフィレット表面は、1000サイクルまで、実施例1の結果と同様に、表面に多少の変化が生じるだけで、断線に至る様なクラックは生じず、Sn-Pb共晶はんだと比較して遜色はなかった。従って、実施例3のはんだ合金は、Sn-Pb共晶はんだの代替材料として有効である。

【0028】（実施の形態4）同様に、本発明の一例として、15重量%のBi、2.8重量%のAg、0.5重量%のCu、残りSnの合金を作成した。この合金の液相線温度は204℃、固相線温度は157℃、3元共晶の溶融する割合は5%であった。室温での引張強度は83MPa、150℃での引張強度は11MPa、室温での伸び率は21%であった。また、大気中でのぬれ性は、Sn-Ag共晶の90%であった。このはんだ合金をはんだペースト化し、TSOP (Thin Small Outline Package)、チップ部品をガラスエポキシ基板にはんだ付けし、実施例1と同条件で温度サイクル試験を行った。TSOP、チップ部品は、リードが短いため、或いはリード無し部品であるため、はんだ内で熱膨張の差に適用しなくてはならず、長いリードを持つQFP-LSIに比べて厳しい接続である。このような温度サイクル試験を行ったTSOPのコーナー部のはんだフィレット

表面について、1000サイクルまで観察を行った結果、多少の劣化は認められるが、断線に至る様なクラックは生じていないことが確認できた。また、チップ部品でも大きな変化は無く、断面観察によってもクラックは生じていないことが確認でき、Sn-Pb共晶と比較しても遜色は無かった。また、このようにはんだ付けしたチップ部品について、せん断試験を行ったが、125℃での高温放置試験後、及び、上記の温度サイクル試験1000サイクル後でも、初期に比べてせん断強度の劣化は見られなかった。また、従来使用されているSn-Pb共晶とほぼ同じせん断強度を有した。また、電気的な導通試験でも問題は無かった。

【0029】(実施の形態5) 18重量%のBi、2重量%のAg、残りSnの合金をBGAの接続に利用した例を示す。図8のように、BGA本体1上に上記組成のはんだボール2をはんだ付けした。はんだボール径は0.76mmであり、はんだ付け温度は225℃で行った。このBGA3に対して、プリント基板4側に同じ組成のはんだペースト5を印刷し、同じ条件ではんだ付けを行った。以上のような課程を経ることによって、Pbを用いない低毒性のBGA接続を行うことができる。このプリント基板に接続されたBGAについて、実施例1と同様の温度サイクル試験を行ったが、実用上問題の無いことがわかった。

【0030】また、BGA本体に接続されているはんだボール2が高融点のはんだ、例えばSn-Ag共晶はんだ等であっても、プリント基板側に用いるはんだを本発明のはんだを用いれば、220～230℃での接続が可能である。このように、本発明のはんだはBGA等のはんだボールを用いた接続にも利用することができる。

【0031】(実施の形態6) 15重量%のBi、2.5重量%のAg、0.08重量%のCu、残りSnの合金を用いた8mmビデオ用の電子回路基板の製造方法を示す。まず、このはんだ合金を25～45μmの大きさに粉末化し、これをフラックス成分と混練りし、はんだペーストを作成した。このはんだペーストを0.15mm厚のメタルマスクを用いて、プリント配線基板上に個別供給した。このはんだペーストが供給されたプリント基板上に部品搭載機を用いて各種電子部品を搭載し、窒素リフロー炉を通してはんだ付けを行った。窒素リフロー炉中の酸素濃度は100ppmとした。はんだ付け温度は、各種部品の熱容量の差により同一基板上でも差があるが、予熱はほぼ150℃で、最高温度は最も温度が上がった箇所でも230℃となるようにした。この後、裏面についても同様にはんだペーストの印刷、各種部品の搭載、窒素リフローによる加熱を行った。この電子回路基板には、0.4mmピッチのQFP-LSI、1005と呼ばれる縦1.0mm、横0.5mmの大きさのチップ部品等が含まれている。はんだ付け後は洗浄は行わなかった。このようにはんだ付けを行った後、自動外

観検査装置を用いてはんだ付け部の外観検査を行った。この結果、従来のSn-Pb共晶と比較してはんだ表面の光沢が少ないために、虚報率が少なかった。また、はんだ付け性も、従来のSn-Pb共晶を用いてはんだ付けした基板と比較したが、プリント基板上のCuパッドへのぬれ拡がり若干悪いが、実用上十分なレベルであった。

【0032】その中で、部品搭載時の位置ずれにより、脱落していたチップ部品が数個見られたが、これははんだごとで容易に修正することができた。

【0033】このように製作した8mmビデオ用電子回路基板を、実際の8mmビデオ本体に組み入れ、電気的チェック、振動試験、高温高湿試験等の製品検査を行ったが、特に問題は無かった。このように、Pbを含まない低毒性のSn-Ag-Bi-Cuはんだを用いて、はんだ付け温度を最高230℃として加熱することによって、環境、生物に毒性の少ない電子回路基板を製造することができた。

【0034】(実施の形態7) 15重量%のBi、2.8重量%のAg、残りSnの合金を0.5mmピッチのQFP-LSI、及びTSOPにはんだ付けした。はんだ付け温度は最高温度が230℃とした。これらの電子部品のリード電極は、従来、42アロイに90重量%のSn、10重量%のPbの組成のはんだめっき(以下、Sn-10Pbと記す)を施したものが用いられている。しかし、これらも有毒なPbを含有するため、リード電極もPbフリー化する必要がある。そこで本実施の形態では、42アロイ上にCuめっきを施してから、8重量%のBi、残りSnの組成のはんだめっき(以下、Sn-8Biと記す)を施した。Cuめっきのめっき厚は5μm、Sn-8Biめっきの厚みは10μmとした。上記のはんだ付けを行った基板について実施の形態1と同じ温度サイクル試験を行ったが、十分な信頼性が得られた。

【0035】リード電極を上記の様な構成にした理由は、はんだ付け後の割基板作業、或いはブローピングテスト時に基板が反り、又はハンドリング等によって接続したLSI等のはんだ接続部に大きな応力がかかるため、それに耐えられるはんだ接続部の強度を確保しなくてはならないためである。従って、十分な接続強度を有する構成とするために、本発明のはんだ合金と、各種のPbフリー材料を用いたリードとの接続強度を調べたので、以下に説明する。

【0036】表面に各種のはんだめっき、Pdめっき等を施したモデルリードを作成した。モデルリードの材質は42アロイであり、表面のめっきの下地として、Cuめっき、Niめっき、或いは下地無しの3種類を検討した。モデルリードの幅は3mmで、はんだ付け部の長さが約2.2mmになるように90°の角度に折り曲げてある。これらのはんだ付け方法は、プリント基板上の幅



3. 5mm、長さ25mmのCuパッド上に、パッドと同じ大きさの本発明の組成によるはんだ箔を載せ、その上に、上記のモデルリードをのせ、大気中で、最高温度220℃ではんだ付けした。このとき、塩素量が0.2%のフラックスを用いた。これを洗浄した後、垂直方向に5mm/分の速さで引っ張って、ピール試験を行い、最も強度が大きくなるフィレット部強度を求めた。ピール試験は、はんだ付け後初期、はんだ付け後の経時変化による接続部強度劣化を考慮し、はんだ付け後に125℃で168時間放置後、また、リード電極のぬれ性が劣化した場合を考慮して、モデルリードを150℃で168時間放置してからはんだ付けした後と、3種類行った。はんだ組成は、発明の範囲内で、Bi量、Ag量、Cu量を変えて検討した。この結果、このはんだ組成範囲では同じ傾向が見られ、42アロイ上に下地としてCuめっきを施した場合に接続強度が向上していることがわかった。これは、Biと42アロイとの反応性が低いため、従来のSn-Pb共晶と比較して、十分な化合物が生成できず、強度が得られないためである。Cuの存在により、接続強度が増すことから、42アロイリードではなく、Cu系リードフレームを用いても十分な接続強度が得られる。また、表面の組成は、Biを25重量%程度まで含有するSn-Bi組成の場合、十分な接続強度が得られることがわかった。これらの結果のうち、15重量%のBi、2.8重量%のAg、残りSnのはんだと、42アロイ上にSn-8Biめっきを10 $\mu$ m、42アロイ上にCu下地めっきを5 $\mu$ m施してからSn-8Biめっきを10 $\mu$ m施したモデルリードとのフィレット部強度を図9に示した。図9には、従来使用しているPbを含有している組み合わせの場合のフィレット部強度も同様に示した。これから、42アロイ上にCu下地めっきを施し、この上にSn-8Biめっきを施した構成では、42アロイ上に直接Sn-8Biめっきを施した場合と比べて接続強度は大きく、また、従来の使用しているSn-Pb共晶はんだとSn-10Pbめっきリードとの構成以上の接続強度が得られることが

わかった。このように、本発明のはんだ合金は、下地としてCuを用いるか、またCu系リードフレームを使用し、この上にSn-8Biめっき等の表面処理することにより、十分な強度を有する接続部が得られる。

#### 【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のはんだ合金であれば、従来大量に使用されているSn-Pb共晶はんだの代替材料としての、低毒性のPbフリーはんだを提供できる。このはんだ合金は、はんだ付け温度が従来と変わらず、また、ぬれ性も従来使用されているSn-Ag共晶はんだと同程度なので、フラックス、電極材料の特別な開発を必要としない。また、低温で熔融する3元共晶量も20%以下であるので、高温での信頼性を確保することができ、電子部品を回路基板に高信頼に接続することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】3種類のSn-Ag-Bi系はんだの熔融特性。

【図2】3種類のSn-Ag-Bi系はんだの組織を表した写真。

【図3】Sn-Ag 2元共晶ライン近辺でのBi量を変えたときの3元共晶の割合。

【図4】Bi量を変えたときの150℃での引張強度。

【図5】Bi量を変えたときの125℃での引張強度。

【図6】Sn-Ag-Bi系はんだ中のCu量を変えたときのぬれ特性。

【図7】Bi量を変えたときの室温での伸び特性。

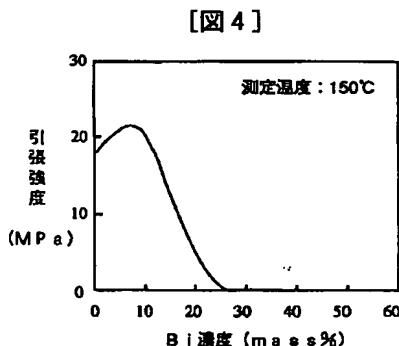
【図8】本発明をBGAに適用した例。

【図9】本発明のはんだと、リードとの接続強度。

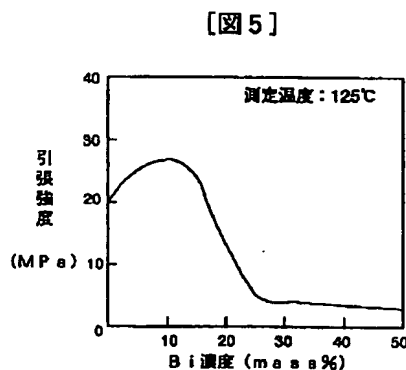
#### 【符号の説明】

1. BGA本体
2. はんだボール
3. BGA
4. プリント基板
5. はんだペースト

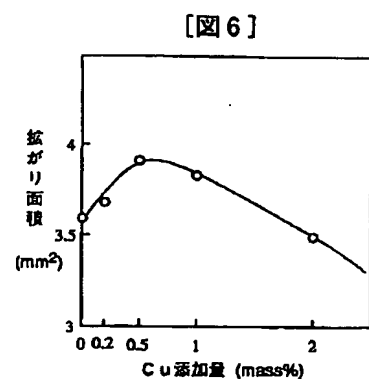
【図4】



【図5】

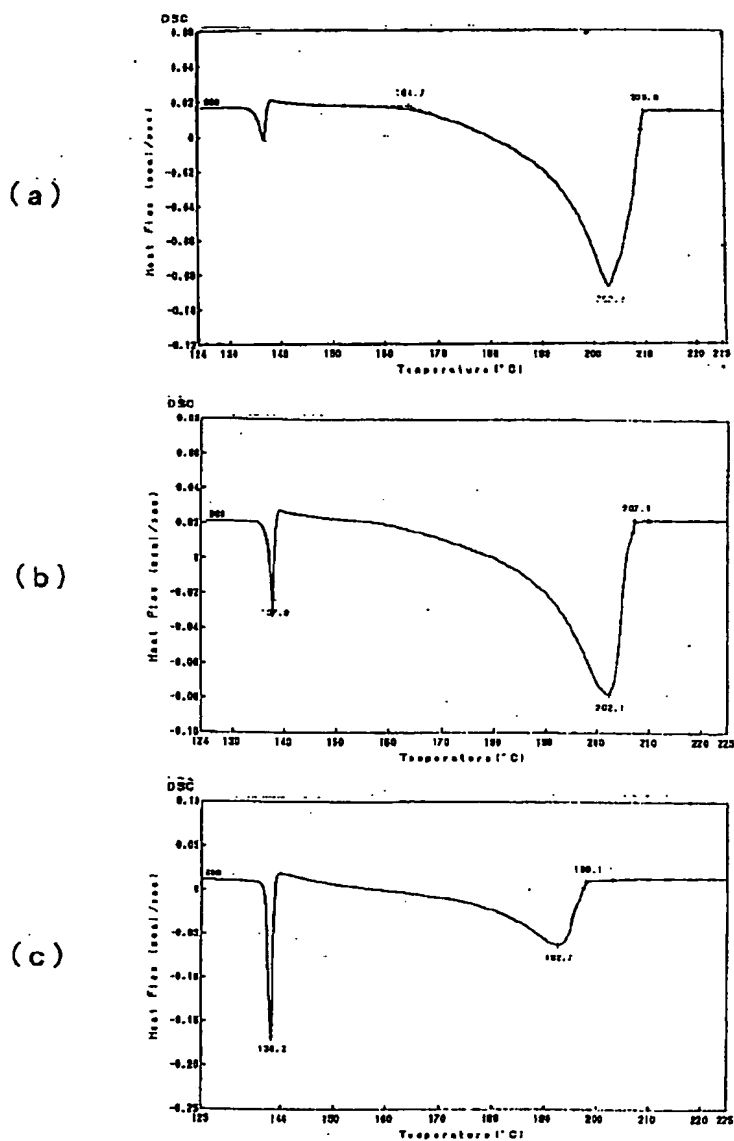


【図6】



【図1】

【図1】



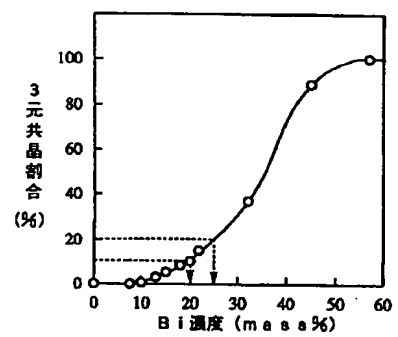
【図2】

【図2】



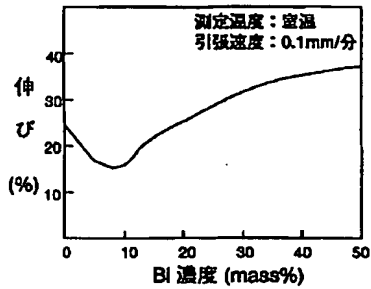
【図3】

【図3】



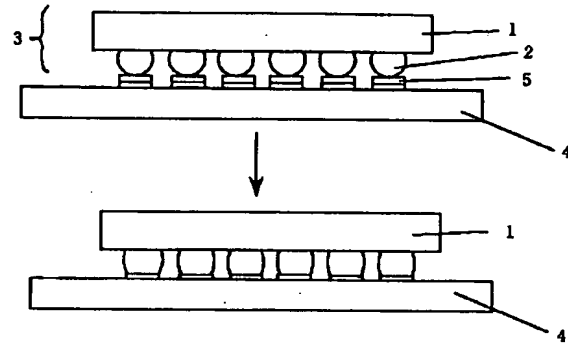
【図7】

【図7】



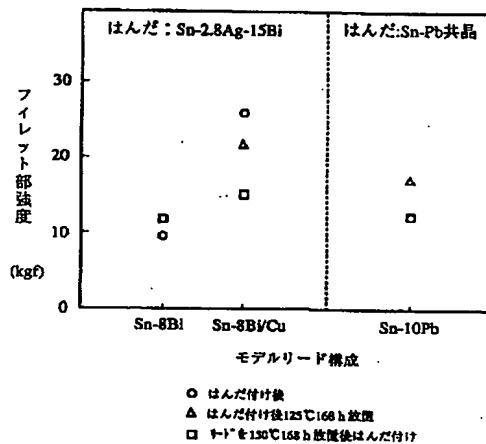
【図8】

【図8】



【図9】

【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H05K 3/34

識別記号

512

FI

H01L 21/92

603B

(72) 発明者 石田 寿治

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 原田 正英

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 浜野 恵

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 山本 健一

東京都小平市上水本町五丁目20番1号株式  
会社日立製作所半導体事業部内